Über ein Phenylketon

des

1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols

sowie über ein

Bipyrazol und dessen Derivate.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Landes-Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Friedrich Bender

aus Bonn.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1903.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

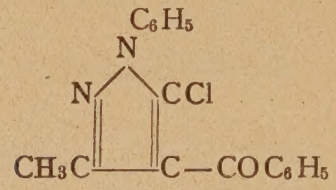
Einleitung.

Von dem Knorr'schen[1] Phenylmethylpyrazolon ausgehend, stellte Nef[2] im Jahre 1891 durch Einwirkung von Benzoylchlorid eine von ihm als 1-Phenyl-3-Methyl-2 . 4-Dibenzoyl-5-Pyrazolon bezeichnete Verbindung dar. Aus dieser spaltete er durch Kali die, seiner Meinung nach, in 2. Stellung befindliche Benzoylgruppe ab und gelangte so zu einem 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolon. In derselben Arbeit gibt Nef an, dass er aus dem Knorr'schen Phenylmethylpyrazolon durch Schütteln desselben in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid einen von ihm als 1-Phenyl-2-Benzoyl-3-Methyl-5-Pyrazolon bezeichneten Körper erhalten habe.

Die Untersuchung dieser Benzoylverbindungen bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Es war namentlich von Interesse feszustellen, wie sich diese Körper gegen Phosphoroxychlorid verhalten würden. Durch die Untersuchungen von Michaelis und dessen Schülern ist festgestellt, dass die 5-Pyrazolone

1) Ann 238, 147.
2) Ann. 266, 125.

im allgemeinen durch Phosphoroxychlorid in 5-Chlorpyrazole übergehen. Es lag daher nahe, zu versuchen, ob auch das 4-Benzoyl-5-Pyrazolon ein Chlorpyrazol liefern würde. Dadurch wäre ein Chlorpyrazol entstanden, dessen 4-Stellung durch eine Ketongruppe besetzt wäre und dem folgende Formel zukäme;



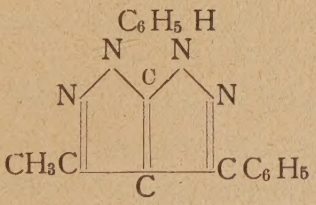
In der Tat wirkte Phosphoroxylchlorid beim Erhitzen im Rohr in der erwarteten Weise auf das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoylpyrazolon ein, so dass ich ganz glatt ein Chlorpyrazol von der oben angeführten Zusammensetzung erhielt. Zu genau demselben Chlorpyrazol gelangte ich aber auch, wenn ich Phosphoroxychlorid auf das 1-Phenyl-3-Methyl-2-4-Dibenzoyl-5-Pyrazolon einwirken liess. Der nach Nef's Ansicht in 2-Stellung stehende Benzoylrest wurde in Form von Benzoylchlorid abgespalten und das Sauerstoffatom in der 5-Stellung durch Chlor ersetzt.

Es fragte sich nun, ob die Ketongruppe in diesem Chlorpyrazol reaktionsfähig sei. Ich liess deshalb Phenylhydrazin auf die Substanz einwirken und erhielt ein Phenylhydrazon, das sich als wohlcharakterisiert und sehr beständig erwies. Die Bildung des Hydrazons fand allerdings erst bei Temperaturen von 150—160° und unter Druck statt. Versuche, das Halogen aus diesem Hydrazon abzu-

spalten, erwiesen sich als erfolglos. Weder konzentriertes Ammoniak, noch alkoholisches Kali wirkten verändernd auf das Hydrazon.

Ein Oxim dieses 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazols darzustellen, gelang leider nicht. Ebensowenig lieferte die Substanz ein Jodmethylat.

Zu einem überraschenden Resultate führte die Behandlung des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazols mit 50 % Hydrazinhydrat. Es bildete sich eine Substanz, die gänzlich chlorfrei war, sich, im Gegensatz zu dem Chlorpyrazol, nur schwer in Alkohol löste, und deren Schmelzpunkt auf 232° erhöht war. Die Analysen führten zu der empirischen Formel $C_{17}H_{14}N_4$, der folgende Strukturformel entsprechen würde:

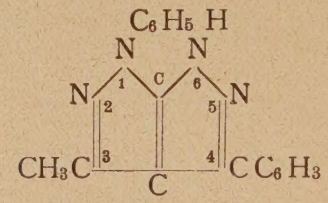


Die Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen in der Tat dieser Formel, so dass in derselben ein dem Naphtalin ähnlicher Körper der Pyrazolreihe vorliegt, der dem von Biedermann und Jacobson[1] in der Thiophenreihe erhaltenen und als Bithiophen oder Thiophten bezeichneten Doppelringe entspricht. Während aber das Bithiophen nur sehr geringe Ausbeuten lieferte und deshalb nicht weiter untersucht werden konnte, erzielte ich

1) Ber. XIX, 2444.

bei der Darstellung dieses Doppelringes sehr gute Ausbeuten, so dass mehrere Derivate dieser interessanten Substanz dargestellt werden konnten.

Entsprechend dem Namen Bithiophen möchte ich hier den Namen Bipyrazol vorschlagen. Die Zählung der substituierenden Gruppen geben Biedermann und Jacobson so an, dass sie, vom Schwefel des rechten Ringes beginnend und dem Zeiger der Uhr folgend, beim Schwefel des linken Ringes enden. Da jedoch Knorr bei den Pyrazolonen eine entgegengesetzte Zählung angegeben hat, so möchte ich, seinen Angaben folgend, die Benennung in folgender Weise annehmen:



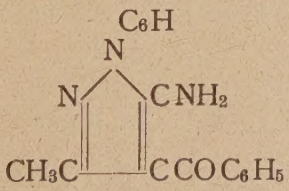
Man kann dann den Körper bezeichnen als ein 1-4-Diphenyl-3-Methylbipyrazol. Versuche, analoge Bipyrazole darzustellen, scheiterten leider daran, dass die Einführung von anderen Säureradikalen in die 4-Stellung des Phenylmethylpyrazolons nicht zu greifbaren Resultaten führte. Der Versuch, über das vorher schon angeführte Phenylhydrazon des Chlorpyrazols zu einem Doppelring zu gelangen, musste auch aufgegeben werden, da selbst konzentriertes Ammoniak im Rohr das Halogen nicht herauszuspalten vermochte.

Das Bipyrazol lieferte mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung, mit Benzoylchlorid eine Ben-

zoylverbindung. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz liess sich auch eine Methylverbindung darstellen. Ein Silbersalz, eine Mononitro- und eine Monobromverbindung wurden ebenfalls erhalten.

Jodmethyl führte zu einem Jodmethylat sowohl des nicht substituierten Bipyrazols (wahrscheinlich in 2-Stellung), als auch der Methylverbindung. Sämtliche Derivate waren wohl charakterisiert und zeigten zum Teil schön ausgebildete Krystalle.

Im allgemeinen zeichnen sich die Chlorpyrazole dadurch aus dass ihr in 5-Stellung befindliches Halogen ausserordentlich fest gebunden ist. Ganz anders verhält sich in diesem Punkte das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol. Ich erhitzte dieses Chlorpyrazol mehrere Stunden lang mit konzentriertem Ammoniak im Rohr. Es zeigte sich, dass nach vollendeter Reaktion ein vollständig halogenfreies Pyrazol entstanden war, während die überstehende ammoniakalische Flüssigkeit starke Chlorreaktion gab. Es hat hier also offenbar ein Austausch von Halogen gegen den Amidorest stattgefunden, so dass die gebildete Substanz als ein Amidopyrazol zu bezeichnen wäre und folgende Konstitutionsformel hätte.



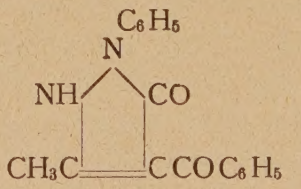
In ähnlicher Weise wie Ammoniak wirken auch Amine auf dieses Chlorpyrazol. So gelangte ich

durch Einwirkung von frisch destilliertem Anilin zu einem Anilopyrazol und durch Einwirkung von Dipropylamin, unter Halogenabspaltung, zu einem Dipropylamidopyrazol.

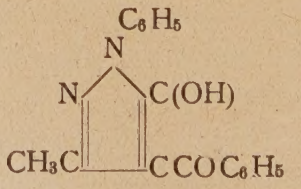
Veranlasst durch diese Reaktionen, untersuchte ich auch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl 5-Chlorpyrazol. Auch hier gelang es, das Halogen abzuspalten und durch Hydroxyl zu ersetzen: analog den Versuchen mit Ammoniak, Anilin und Dipropylamin.

Auf diese Weise hätte ich zu einer Verbindung gelangen müssen, die dem 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolon von N e f isomer wäre. Dies war jedoch nicht der Fall, sondern es zeigte sich, dass die von mir erhaltene Verbindung vollkommen identisch mit der von N e f dargestellten war.

N e f schreibt seinem 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5 Pyrazolon folgende Formel zu:



während die von mir erhaltene Verbindung ihrer Bildungsweise entsprechend, gemäss der Formel



konstituiert sein müsste.

Es würde sich also hier um ein 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Hydroxylpyrazol handeln. Das Hydroxylpyrazol zeigte ganz die von Nef angegebenen Eigenschaften. Es lieferte ganz glatt, nach den Angaben von Nef, beim Schütteln mit Benzoylchlorid das Dibenzoylpyrazolon. Den Schmelzpunkt der Nef'schen Verbindung fand ich bei 102°, nicht 86°, zusammenfallend mit dem der von mir erhaltenen Substanz.[1]

Ist die von mir gemachte Annahme eines Hydroxylpyrazols richtig, so würde das natürlich das Vorhandensein einer sauren Imidgruppe ausschliessen, und die Verbindungen, die Nef als in 2-Stellung substituiert bezeichnet, wären in 5-Stellung versetzt. Eine auffallende Erscheinung, die auch hierfür spricht, ist die, dass durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das schon vorher angeführte 1-Phenyl-2-Benzoyl-3-Methyl-5-Pyrazolon sich, unter Abspaltung von Benzoylchlorid, das von Michaelis und Röhmer[2] dargestellte 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol bildet. Dasselbe Chlorpyrazol liefert die von Himmelbauer[3] dargestellte und als 1-Phenyl-2-Acetyl-3-Methyl-5-Pyrazolon bezeichnete Verbindung und das von mir, analog der Benzoylverbindung, erhaltene 1-Phenyl-3-Methyl-5-Butyryl-Pyrazolon.

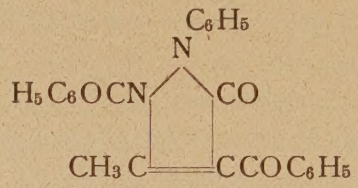
Die schon zu Anfang erwähnte Bildung des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazols aus dem

1) Knorr fand den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 116—117°. Ber. XXVIII, 705, Anm.

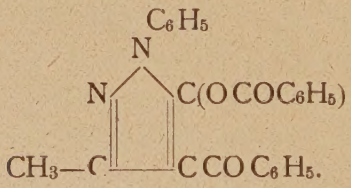
2) Ber. XXXI, 2907.

3) J. pr. [2] 54, 207.

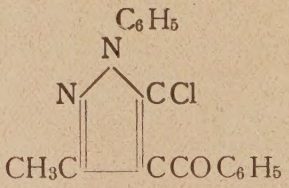
N e f 'schen 1-Phenyl-2 . 4-Dibenzoyl-3-Methyl-5-Pyrazolon würde ebenfalls hier ihre Erklärung finden, wenn man nicht die N e f 'sche Formel:



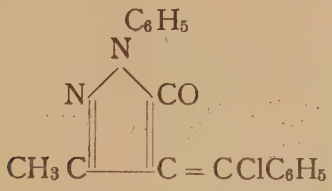
annimmt, sondern wenn man die Substanz als einen Benzoylester eines 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Oxypyrazols auffasst. In diesem Falle würde der Substanz folgende Formel zukommen:



Es lässt sich ja nun allerdings bei diesem 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-2-Hydroxylpyrazol noch die Annahme machen, dass es, gerade wie der Acetessigester, teils in der Enolformel, teils in der Ketonformel reagiere. Dann aber würde ein Wandern des H-Atoms zwischen der 4- und 5-Stellung wahrscheinlich sein. Ist dies der Fall, so liegt die Möglichkeit nahe, dass der von mir als 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol bezeichnete Körper



garnicht so konstruiert ist, sondern dass beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid das Wasserstoffatom mit dem Ketonsauerstoffatom der Benzoylgruppe ausgetreten und durch Cl ersetzt ist. Es würde sich dann garnicht um ein Chlorpyrazol, sondern um Chlorbenzylidenpyrazolon von folgender Konstitution handeln;



das allerdings wahrscheinlich gefärbt sein müsste, da das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzylidenpyrazol intensiv rot aussieht.

Um die Konstitution der Verbindung sicher festzustellen, erhitzte ich die Substanz mit Phosphorpentachlorid im Rohr. Es zeigte sich, dass der Benzoylrest abgespalten und durch Cl ersetzt wurde. Es fragte sich nun, ob das Knorr'sche[1] 4-Dichlorpyrazolon oder das von Michaelis und Pasternack[2] dargestellte 4-5-Dichlorpyrazol entstanden sei. War das 4-Dichlorpyrazolon entstanden, so konnte die angewandte Substanz kein Chlorpyrazol gewesen sein, war jedoch das 4-5-Dichlorpyrazol entstanden, so bestätigte dies die Annahme, dass in demselben ein Chlorpyrazol vorliege.

1) Ann. 266, 125.
2) Ann. 238, 174.

Die Untersuchungen ergaben, dass die erhaltene Substanz vollkommen identisch mit dem 4-5-Dichlorpyrazol war. Sowohl ein Vergleich der Schmelzpunkte und Eigenschaften, als auch die Analyse bewiesen die Übereinstimmung beider Substanzen.

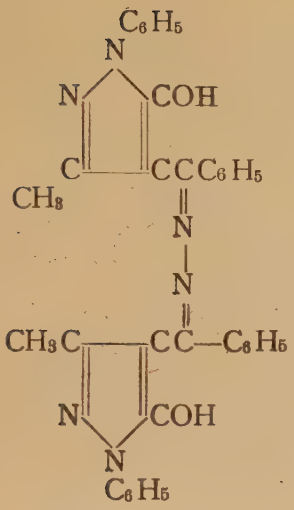
Als Beweis für das Vorhandensein einer sauren Imidgruppe führt Nef[3] an, dass er beim Stehenlassen von Silberphenylmethylpyrazolon mit Jodmethyl in der Kälte ausschliesslich Antipyrin erhalten habe. Bei einem in dieser Richtung ausgeführten Versuche gelangte ich zu einem Gemisch mehrerer Pyrazolone, welches in der Hauptsache aus dem von Knorr[4] dargestellten Bis-1Phenyl-3-4-Dimethylpyrazolon bestand. Eine Bildung von Antipyrin konnte ich nicht nachweisen.

Wenn auch nicht anzunehmen war, dass die OH-Gruppe des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Hydropylpyrazols so leicht durch Hydrazinhydrat angegriffen würde, wie das Halogen des Chlorpyrazols, so stellte ich doch einen Versuch in dieser Richtung an. Es resultierte eine Substanz, deren Schmelzpunkt über 300° lag. Sie zeigte sich unlöslich in fast allen Lösungsmitteln.

Die Analyse führte zu einer Formel $C_{34} H_{28} N_6 O_2$. Etwa folgender Körper würde ihr entsprechen:

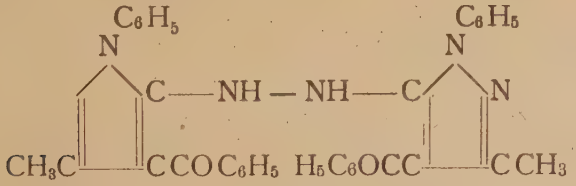
---

3) Ann. 266, 125.
4) Ann. 238, 174.



Nicht in Übereinstimmung mit dieser Formel steht jedoch die Unlöslichkeit der Substanz in Natronlauge, da das Vorhandensein zweier OH-Gruppen wohl eine Löslichkeit in Lauge bedingen würde.

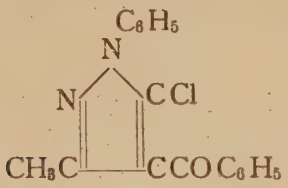
Es würde daher auch noch folgende Formel in Betracht kommen:



Weitere Untersuchungen über diesen Körper wurden noch nicht angestellt.

Experimenteller Teil.

1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol.



a) Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Hydroxylpyrazol.

Das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Hydroxylpyrazol wurde nach den Angaben von Nef[1] aus dem 1-Phenyl-3-Methyl-4-5-Dibenzoylpyrazolon durch Abspaltung der in 5-Stellung stehenden Benzoylgruppe mit alkoholischem Kali dargestellt. Das so erhaltene Hydroxylpyrazol wurde mit einem Überschuss von Phosphoroxychlorid 5 Stunden lang im Rohr auf 125° erhitzt. Das rötlich gefärbte Reaktionsprodukt wurde, zur Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorids, in Wasser gegossen und mit Äther aufgenommen. Nach mehrmaligem

1) Ann. 266, 126.

Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser und Natronlauge liess ich die über Chlorcalcium getrocknete Lösung langsam verdunsten. Es krystallisierten grosse farblose Tafeln. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol in farblosen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 88° C.[1] zeigen.

Da das Chlorpyrazol in nicht ganz reinem Zustande leicht überschmolzen ist und sich nur schwer krystallinisch erhalten lässt, so versuchte ich, es durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen. Bei einem Druck von 15 mm destillierte die Substanz unzersetzt bei 245° C. als farbloses Öl über, das in der Vorlage zu farblosen Nadeln erstarrte. Um ein Verstopfen des Ansatzrohres zu vermeiden, verwendete ich einen Schwanzkolben zur Destillation.

In Wasser und Natronlauge ist das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol, Äther und konzentrierter Salzsäure.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen: 0,3030 g Substanz gaben, über Bleichromat verbrannt, 0,7610 g CO_2 und 0,1255 g H_2O.

0,2600 g Substanz gaben 22 ccm N. bei 16° C. und 754 mm Druck.

---

1) Mein Thermometer, verglichen mit normal, zeigte bis 150° C eine Differenz von + 1,5° C, von 150° bis 250° differierte es um + 3° C.

0,3082 g Substanz gaben nach Carius 0,1496 g Ag Cl.

Berechnet: für $C_{17}H_{18}N_2OCl$:	Gefunden:
C = 68,80 %	68,49 %
H = 4,38 „	4,60 „
N = 9,45 „	9,68 „
Cl = 11,97 „	12,00 „
O = 5,40 „	
100,00 %	

a) Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das 1-Phenyl-3-Methyl-4-5-Dibenzoylpyrazolon.

Um die Darstellung des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazols zu vereinfachen, versuchte ich dieses unter Umgehung der Monobenzoylverbindung direkt aus der von Nef[1] dargestellten Dibenzoylverbindung zu erhalten. Wenn dieses Pyrazolon ein Chlorpyrazol bildete, so war es wahrscheinlich, dass dies unter Abspaltung der einen Benzoylgruppe erfolgen würde. Ich erhitzte dieses Dibenzoylpyrazolon mit einem Überschuss von zwei Molekülen Phosphoroxychlorid 6 Stunden im Rohr auf 125° C. Das rötlich gefärbte Reaktionsprodukt, welches starken Geruch nach Benzoylchlorid zeigte, behandelte ich in der vorher angegebenen Weise. Um das abgespaltene Benzoylchlorid nachzuweisen, versetzte ich die Lauge, mit der ich die ätherische

1) Ann. 266, 125.

Lösung ausgeschüttelt hatte, mit Säure bis zur neutralen Reaktion und ätherte den ausgefallenen Niederschlag aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben farblose Krystalle, die, aus Wasser umkrystallisiert, den typischen Geruch der Benzoesäure und den Schmelzpunkt 122° C. zeigten.

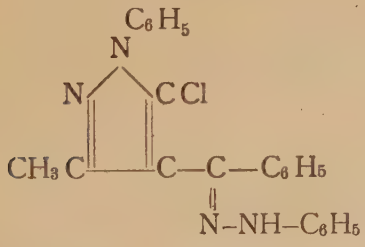
Das erhaltene 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol zeigte sich vollkommen identisch mit dem oben beschriebenen.

Die Chlorbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,2383 g Substanz gaben nach Carius 0,1146 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,97 %	11,87 %

2. Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazols.



Nachdem mehrere Versuche das Chlorpyrazol mit Phenylhydrazin am Rückflusskühler zu kondensieren, misslungen waren, schloss ich frisch destilliertes Phenylhydrazin mit dem Chlorpyrazol im Rohr ein und erhitzte 12 Stunden lang auf 150° bis 160° C. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches

in verdünnte Essigsäure fiel ein Körper in gelben Flocken aus, der sich im Gegensatz zu dem Chlorpyrazol nur ziemlich schwer in Alkohol löste. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich die Substanz in schwach gelbgefärbten Würfeln vom Schmelzpunkt 176° C. Mehrere Versuche, aus diesem Phenylhydrazon das Halogen abzuspalten, blieben resultatlos. Die Substanz wurde selbst vom alkoholischen Kali und konzentriertem Ammoniak nicht angegriffen Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure bildete sich das Chlorpyrazol zurück.

In Wasser und Natronlauge ist das Phenylhydrazon unlöslich, dagegen löst es sich etwas in konzentrierter kalter Salzsäure, aus der es durch Wasserzusatz unverändert wieder abgeschieden wird.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen: 0,1120 g Substanz gaben, über Bleichromat verbrannt, 0,2939 g CO_2 und 0,0550 H_2O.

0,0945 g Substanz gaben 12,3 ccm N bei 21° C. und 767 mm Druck.

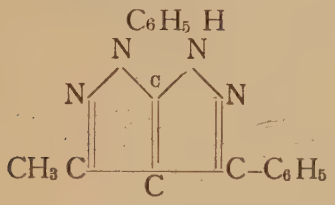
0,2078 g Substanz gaben nach Carius 0,0768 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23} H_{10} N_4 Cl$:	
C = 71,41 %	71,56 %
H = 4,92 „	5,45 „
N = 14,49 „	14,71 „
Cl = 9,18 „	9,09 „
100,00 %	

Versuche, ein Oxim des Chlorpyrazols mittels salzsaurem oder freiem Hydroxylamin darzustellen,

gelangen nicht. Weder am Rückflusskühler, noch im Rohr fand eine Einwirkung statt. Ebensowenig gelang es ein Jodmethylat dieser Verbindung zu erhalten.

3. 1-4-Diphenyl-3-Methyl-Bipyrazol.



50-prozentiges Hydrazinhydrat liess ich im Rohr 12 Stunden lang bei 180—200° C. auf das 1-Phenyl-3-Methyl-4Benzoyl-5Chlorpyrazol einwirken. Die überstehende wässrige Flüssigkeit, die von dem festen krystallinischen Reaktionsprodukt abgegossen wurde, gab auf Zusatz von einigen Tropfen Silbernitrat einen dicken weissen Niederschlag von Chlorsilber. Es war also Halogen von dem Chlorpyrazol abgespalten. Das feste Produkt wusch ich mit Wasser aus und presste es auf der Tonplatte ab. Aus Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, erhielt ich die Substanz in farblosen verfilzten Nädelchen, die den Schmelzpunkt 232° C. zeigten. Halogenreaktion zeigte die reine Substanz nicht mehr; bei der Analyse zeigte sie oben angegebene Formel eines Bipyrazols.

Die Ausbeuten bei der Darstellung dieser Verbindung waren beinahe quantitativ.

Der Bipyrazol ist schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Natronlauge und konzentrierter Salzsäure.

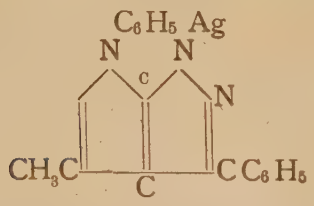
Aus letzterer fällt sie auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Unlöslich ist sie in Wasser und Äther. Die Analyse lieferte folgende Zahlen: 0,1798 g Substanz gaben 0,4901 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

0,1361 g Substanz gaben 25 ccm N bei 24° C. und 770 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{14}N_4$:	
C = 74,45 %	74,34 %
H = 5,11 „	5,42 „
N = 20,44 „	20,51 „
100,00 %	

Das Bipyrazol lieferte leicht ein

Silbersalz



Zur Darstellung desselben löste ich das Bipyrazol in Alkohol auf und fügte hierzu etwas mehr als die berechnete Menge einer konzentrierten alkoholischen Silbernitratlösung.

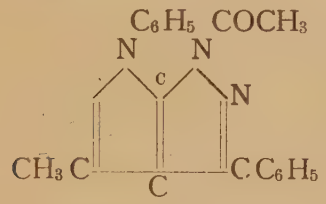
Es fiel das in Alkohol unlösliche Silbersalz in weissen Flocken aus. Am Licht zersetzt es sich, unter Dunkelfärbung, sehr schnell.

Die Silberbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,0754 g Substanz gaben 0,0214 g Ag Cl

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{13}N_4Ag$	
$Ag = 28{,}34\,\%$	$28{,}38\,\%$

4. 1-4-Diphenyl-3-Methyl-6-Acetyl-Bipyrazol.



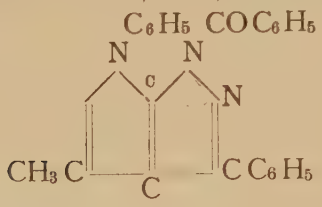
Ich kochte das Bipyrazol 4 Stunden lang am Rückflusskühler mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid, wobei sich die Verbindung vollständig in dem Essigsäureanhydrid auflöste. Nach dem Erkalten übergoss ich die Lösung mit Wasser und liess bis zur völligen Zersetzung des Essigsäureanhydrids 12 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit hatten sich farblose Krystalle am Boden des Gefässes ausgeschieden, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf der Tonplatte getrocknet wurden. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich die Acetylverbindung in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 174° C.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1806 g Substanz gaben 28,5 ccm N bei 21° C. und 769 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{16}N_4O$	
$N = 17{,}72\,\%$	$17{,}91\,\%$

5. 1-4-Diphenyl-3-Methyl-6-Benzoyl-Bipyrazol.



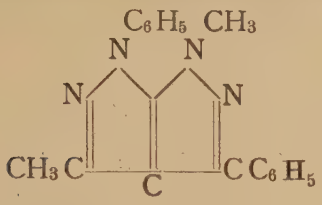
Zur Darstellung dieser Substanz erhitzte ich das Bipyrazol mit einem Überschuss von Benzoylchlorid am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang bis zur Siedetemperatur. Das Bipyrazol löste sich hierbei zu einer rötlich gefärbten öligen Flüssigkeit auf. Nach dem Erkalten übergoss ich die Lösung mit Natronlauge zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids und liess mehrere Stunden unter zeitweisem Umrühren stehen. Allmählich erstarrte die Masse. Gründlich mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich die Benzoylverbindung in schön ausgebildeten farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 166° C.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1571 g Substanz gaben 20 ccm N bei 14° C. und 765 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{24}H_{18}N_4O$:	
N = 14,81 %	14,94 %

6. 1-4-Diphenyl-3-6-Dimethyl-Bipyrazol.



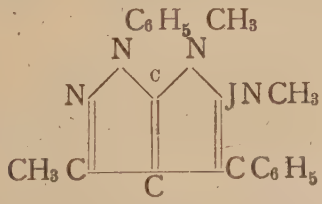
1 Atom Natrium löste ich in Alkohol, versetzte die Lösung mit einem Molekül Bipyrazol und einem Molekül Jodmethyl und liess 12 Stunden in der Kälte stehen. Nach Verlauf dieser Zeit schieden sich grosse farblose Nadeln der Methylverbindung aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten sie den Schmelzpunkt 163° C. Die Methylverbindung ist löslich in Alkohol und Salzsäure, unlöslich dagegen in Wasser und Natronlauge.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1036 g Substanz gaben 17,8 ccm N bei 21° C. und 762 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{16}N_4$	
C = 19,09 %	19,20 %.

7. Jodmethylat des 1-4-Diphenyl-3-6-Dimethyl-Bipyrazols



Das Jodmethylat erhielt ich, indem ich die Methylverbindung 12 Stunden lang im Rohr mit

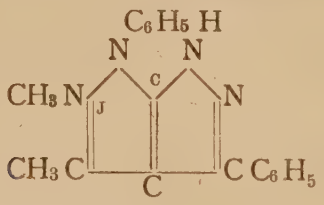
einem Überschuss von Jodmethyl und etwas Methylalkohol auf 110° C. erhitzte. Den braun gefärbten Rohrinhalt spülte ich mit etwas Methylalkohol heraus, verjagte auf dem Wasserbade das überschüssige Jodmethyl und den Methylalkohol und nahm den trocknen Rückstand mit Wasser auf. Aus heissem Wasser krystallisiert das Jodmethylat in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 205° C. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und heissem Wasser.

Die Jodbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1620 g Substanz gaben 0,0890 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{19}N_4J$:	
$J = 29{,}53\ \%$	$29{,}67\ \%$.

8. **Jodmethylat des 1-4-Diphenyl-3-Methyl-Bipyrazols.**

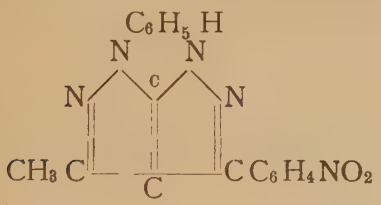


Ich erhitze das Bipyrazol mit einem Überschuss von Jodmethyl und etwas Methylalkohol 12 Stunden lang auf 110° C. Das erhaltene Jodmethylat behandelte ich in der schon bei der Methylverbindung beschriebenen Weise und gelangte so zu einer Verbindung, die aus heissem Wasser in feinen verfilzten Nädelchen krystallisierte, die den Schmelzpunkt 221° C. zeigten.

Die Jodbestimmung lieferte folgende Zahlen:
0,2430 g Substanz gaben 0,1364 g Ag J

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{17}N_4J$:	
$J = 30{,}52\ \%$	$30{,}33\ \%$.

9. Mononitroverbindung des 1-4-Diphenyl-3-Methyl-Bipyrazols.

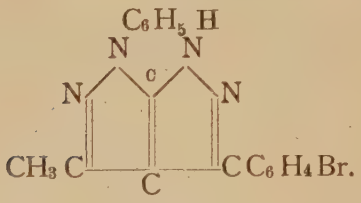


Übergiesst man das Bipyrazol mit rauchender Salpetersäure, so löst es sich völlig hierin auf. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser fällt der Nitrokörper in gelben Flocken aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man die Substanz in intensiv gelb gefärbten Kryställchen, deren Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte, da er über 300° C. liegt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:
0,1774 g Substanz gaben 32,6 ccm N bei 16° C. und 779 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{13}N_5O$:	
$N = 21{,}94\ \%$	$21{,}68\ \%$.

10. Monobromverbindung des 1-4-Diphenyl-3-Methyl-Bipyrazols.

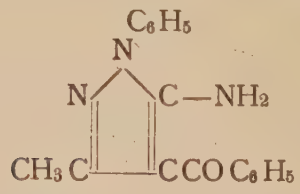


Eine heisse Eisessiglösung des Bipyrazols wurde mit Brom so lange versetzt, bis nicht mehr Entfärbung eintrat Das gebildete Bromprodukt wurde dann durch Eingiessen der Eisessiglösung in Wasser als farbloser Körper ausgefällt. Aus Eisessig fiel der reine Körper mikrokrystallinisch aus, dessen Schmelzpunkt über 300° C. lag.

Die Brombestimmung lieferte folgende Zahlen:
0,1152 g Substanz gaben 0,0622 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17} H_{13} N_4 Br$:	
Br = 22,66 %	22,96 %.

11. 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Amidopyrazol.



Dieses Amidopyrazol erhielt ich, indem ich das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol zwölf

Stunden lang mit konzentriertem Ammoniak im Rohr auf 150°—160° C. erhitzte. Die vom Reaktionsprodukt abgegossene ammoniakalische Flüssigkeit lieferte, mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt, einen dicken Niederschlag von Chlorsilber. Hieraus ging hervor, dass auch durch Ammoniak das Halogen abgespalten war. Das feste Reaktionsprodukt krystallisierte ich aus Alkohol um und erhielt das Amidopyrazol in wohlausgebildeten farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 153° C. Sie ist leicht löslich in heisser verdünnter Salzsäure, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser.

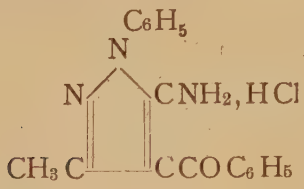
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2146 g Substanz gaben 0,5802 g CO_2 und 9,1928 g H_2O.

9,2659 g Substanz gaben 34,5 ccm N bei 18° C. und 759 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{15}N_3O$:	
C = 73,64 %	73,73 %
H = 5,42 „	5,32 „
N = 15,16 „	14,83 „
O = 5,78 „	
100,00 %	

12. Salzsaures Salz des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Amidopyrazols.

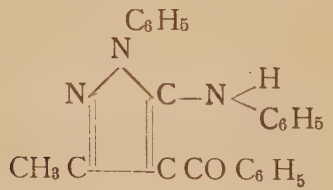


Kocht man das Amidopyrazol mit verdünnter Salzsäure, so löst es sich hierin unter Bildung eines salzsauren Salzes auf, das beim Erkalten in schönen farblosen Nadeln aus der salzsauren Lösung ausfällt. Der Sehmelzpunkt dieses Salzes liegt bei 190° C.

Die Chlorbestimmung lieferte folgende Zahlen: 0,1028 g Substanz gaben 0,0472 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{16}N_3OCl$:	
$Cl = 11{,}32\,\%$	$11{,}35\,\%$.

13. 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Anilidopyrazol



Analog der Bildung des Amidopyrazols durch Einwirkung von Ammoniak, versuchte ich, vermittelst Anilin ein Anilidopyrazol zu erhalten. Ich erhitzte zu diesem Zweck das Chlorpyrazol mit frisch über

Kupfer destilliertem Anilin im Rohr 12 Stunden lang auf 200° C. Den krystallinischen Rohrinhalt wusch ich mit Wasser und verdünnter Essigsäure zur Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins. Auch hier zeigte das Waschwasser wieder Halogenreaktion. Den Rückstand krystallisierte ich mehrere Male aus Alkohol um und erhielt das Anilidopyrazol in feinen grünlichgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 171° C. lag. Es löste sich leicht in Alkohol und Äther, ebenso in konzentrierter Salzsäure, aus deren Lösung es jedoch durch Wasser unverändert wieder gefällt wurde. Unlöslich ist die Substanz in Natronlauge.

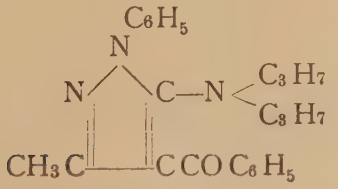
Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1004 g Substanz gaben 11 ccm N bei 22° C. und 756 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23}H_{19}N_3O$:	
$N = 11{,}89\ \%$	$12{,}14\ \%$.

Analog dem Amido- und Anilidopyrazol erhielt ich noch ein

Dipropylamidopyrazol,



wenn auch in sehr geringer Ausbeute, durch zwölfstündiges Erhitzen des Chlorpyrazols im Rohr auf

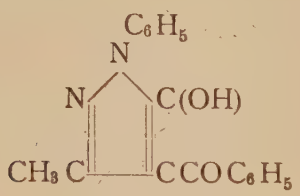
130° C. Der Rohrinhalt wurde wieder mit Wasser und verdünnter Essigsäure gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Im reinen Zustand ist die Substanz völlig chlorfrei und bildet farblose Nädelchen. Die Ausbeuten bei der Darstellung dieses Pyrazols waren nur geringe, da bei der Reaktion eine starke Verharzung eintrat.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,0926 g Substanz gaben 9,7 ccm N bei 22° C. und 760 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23}H_{27}N_3O$:	
$N = 11{,}35\ \%$	$11{,}65\ \%$.

14. 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Hydroxylpyrazol.



Alkoholisches Kali spaltet aus dem Chlorpyrazol ebenso das Halogen ab, wie Ammoniak und Amine. Ich erhitzte zu diesem Zweck das Chlorpyrazol 12 Stunden lang im Rohr auf 150° C. Den harzigen Rohrinhalt, der sich spielend leicht im Ammoniak löste, fällte ich aus dieser Lösung mit Salzsäure wieder aus und erhielt so die Substanz in gelblichen Flocken. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet sie farblose Nadeln,

deren Schmelzpunkt bei 102° C. liegt. Zum Vergleich stellte ich die von Nef als 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolon bezeichnete Substanz nach seinen Angaben[1] dar. Es ergab sich dabei, dass der Schmelzpunkt beider Körper bei 102° C. lag und dass auch die Krystallform und die übrigen physikalisch-chemischen Eigenschaften völlig mit einander übereinstimmten. So gibt auch dieses Hydroxylpyrazol beim Schütteln mit Benzoylchlorid das schon vorher genannte 1-Phenyl-3-Methyl-4-5-Dibenzoylpyrazolon. Die leichte Löslichkeit in Alkalien und die Unlöslichkeit in Säuren ist ebenfalls bei beiden übereinstimmend. Es handelt sich also hier nicht um isomere, sondern völlig identische Substanzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1042 g Substanz gaben 0,2806 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.

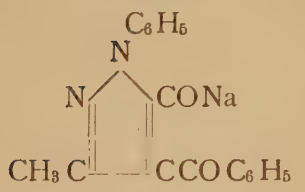
0,1016 g Substanz gaben 9,5 ccm N bei 21° C. und 770 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:	
C = 73,38 %	73,44 %
H = 5,03 „	5,33 „
N = 10,07 „	10,30 „
O = 11,52 „	
100,00 %	

Kocht man das Hydroxylpyrazol mit wenig Natronlauge, so löst es sich hierin vollständig auf. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert ein

1) Ann. 266, 126.

Natriumsalz



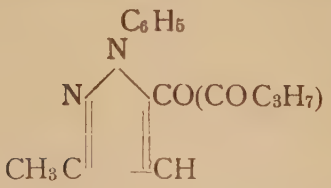
in schönen langen Nadeln aus. Da das Salz überaus leicht löslich in Wasser und Alkohol ist, so krystallisierte ich es nicht um, sondern saugte es ab, wusch mit verdünnter Lauge nach und trocknete es auf Tonplatten und im Vakuum-Exsikkator.

Die Natriumbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,2982 g Substanz gaben 0,0712 g SO_4Na_2.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{13}N_2O_2Na$	
$Na = 7{,}66\ \%$	$7{,}73\ \%$

15. 1-Phenyl-3-Methyl-5-Butyrylpyrazol.



Ich erhielt diese Substanz analog der Darstellung des von Nef[1] als 1-Phenyl-2-Benzoyl-3-Methyl-5-Pyrazolon bezeichneten Körpers. Das Knorr'sche Phenylmethylpyrazolon schüttelte ich in alkalischer Lösung mit Butyrylchlorid. Die gebildete Butyrylverbindung schied sich als schweres gelbliches Öl

1) Ann. 266. 125.

am Grunde des Schütteltrichters ab. Im luftverdünnten Raum bei 8 mm Druck geht die Butyrylverbindung bei 172° C. als schwach gelb gefärbtes Öl über;

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,2000 g Substanz gaben 20 ccm N bei 19° C. und 770 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14} H_{16} N_2 O_2$	
N = 11.47 %	11,49 %

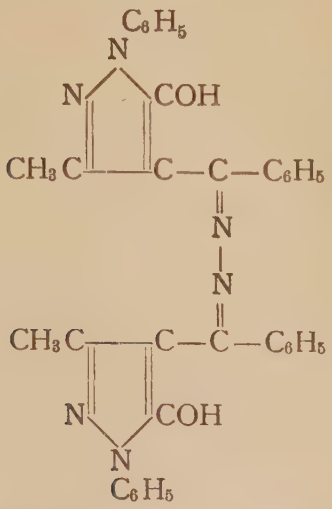
Durch Einwirkungen von Phosphoroxychlorid im Rohr auf dieses Butyrylpyrazol bildete sich das von Michaelis und Pasternack[1] dargestellte 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol, unter Abspaltung von Butyrylchlorid. Die Bildung dieses Chlorpyrazols wies ich durch Übereinstimmung der Siedepunkte und durch Überführen desselben in sein Jodmethylat nach. Dasselbe Chlorpyrazol lieferte auch die von Nef[2] als 1-Phenyl-2-Benzoyl-3-Methyl-5pyrazolon bezeichnete Verbindung und das 1-Phenyl-2-Acetyl-3-Methyl-5-Pyrazolon von Himmelbauer.[3]

Ein Versuch, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Pasternack'sche Chlorpyrazol die 4-Stellung in diesem durch Benzoyl zu ersetzen, führte nicht zu dem erwarteten Resultat. Selbst im Rohr bei 230° C. fand keine Eirwirkung statt. Auch die Bildung von Chorpyrazolon mit homologen Säureradikalen in 4-Stellung gelang leider nicht.

1) Ber. XXII, 2402.
2) Ann. 266, 125.
3) J. pr. [2] 54, 207.

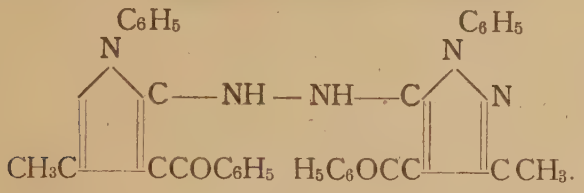
16. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Hydroxylpyrazol.

Da das Chlorpyrazol so leicht unter Halogenabspaltung ein Bipyrazol gebildet hatte, so versuchte ich, ob sich dieser Körper nicht auch dnrch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Hydroxylpyrazol erhalten liesse. Dies war jedoch nicht der Fall, sondern ich erhielt eine Substanz, deren Schmelzpunkt über 300° C. lag, und die sich völlig unlöslich in allen Lösungsmitteln, ausser in Eisessig, zeigte. Hieraus umkrystallisiert, erhielt ich sie in schön ausgebildeten farblosen Nädelchen. Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_{34}H_{28}N_6O_2$, der etwa folgende Strukturformel entsprechen würde:



Da die Verbindung jedoch in Natronlauge völlig unlöslich ist, so ist das Vorhandensein zweier (O H)

Gruppen nicht wahrscheinlich. Es würde diesem Verhalten eher folgende Formel entsprechen:



Es sind jedoch weitere Versuche über diesen Körper nicht angestellt worden.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1656 g Substanz gaben 0,4504 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.

0,1164 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 21° C. und 760 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{34}H_{28}N_6O_2$:	
C = 73,91 %	74,17 %
H = 5,07 „	5,00 „
N = 15,21 „	14,93 „
O = 5,81 „	
100,00 %	

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol gelang es, die Benzoylgruppe abzuspalten und durch Chlor zu ersetzen. Ich erhitzte zu diesem Zweck das Chlorpyrazol mit einem Überschuss von Phosphorpentachlorid 12 Stunden lang im Rohr auf 150° C. Den Rohrinhalt, der starken Geruch nach Benzoylchlorid zeigte, versetzte ich zur Zerstörung des überschüssigen Pentachlorids mit Wasser, ätherte

aus und schüttelte die ätherische Lösung, zur Entfernung des Benzoylchlorids, mehrere Male mit Natronlauge durch. Nachdem die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet war, hinterblieben beim Verdunsten des Äthers farblose Krystalle. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte der Körper die Zusammensetzung und die Eigenschaften des von Michaelis und Pasternack[1] dargestellten 4,5 Dichlorpyrazols (Schmp. 55 °) Es sei hier noch erwähnt, dass dieser Körper ebenso wie das von Knorr[2] erhaltene 1-Phenyl-3-Methyl-4-Dichlor-5-Pyrazolon, mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Das 4 - 5 - Dichlorpyrazol geht mit Wasserdämpfen in Form von farblosen Öltröpfchen über, die, mit Äther aufgenommen, aus der ätherischen Lösung in farblosen Krystallen ausfallen.

Die Chlorbestimmung lieferte folgende Zahlen:
0,1274 g Substanz gaben 0,1612 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10} H_8 N_2 Cl_2$:	
Cl = 31,28 %	31,29 %

1) Ber. XXXII, 2410.
2) Ann. 238, 178.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laborastitut der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse, sowie für die mir stets bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.